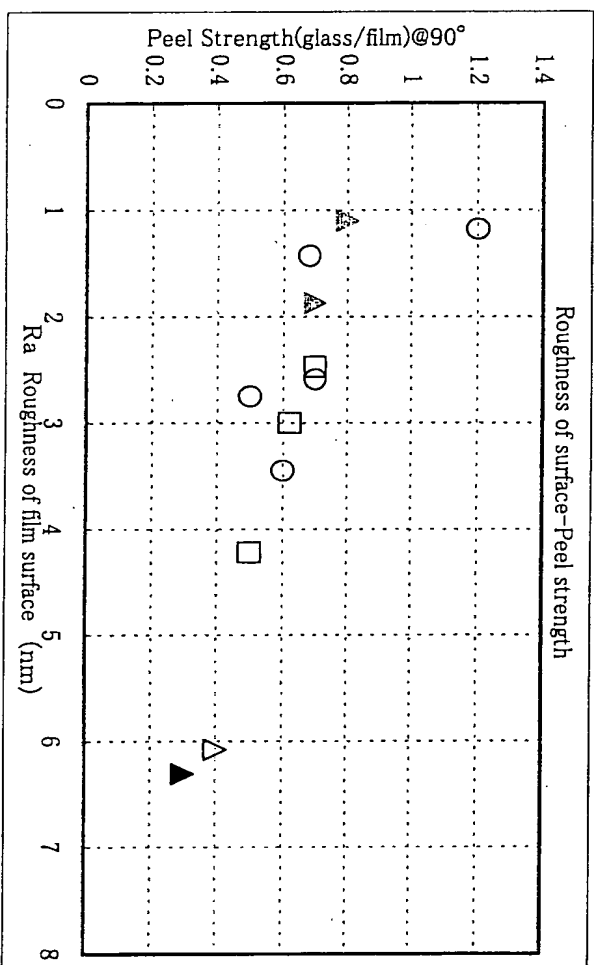


◆ Figure 1. EFV: Relation between roughness of surface and peel strength.

How to measure the surface roughness

- Instrument for measurement: Nano Scope III a (AFM) product by Digital Instrument Co. Ltd.
- specimen size: square (2cm x 2cm)
- cantilever: TESP with the spring constant of 0.07 – 0.58 N/m
- measurement conditions: visual angle : 2 μ m, scan rate : 1 Hz, scan line : 512 x 512, resolution : 440V
- correction of image distortion: slopes and curvatures along X and Y axes were corrected by Plane Fit with the average for five centre line roughness (Ra), three of which were measure along X axis the rest along Y axis, around randomly selected five point
- Ra across the entire surface were calculated. Distorted parts of the image caused by dust or defects were eliminated by Stopband method for the recalculation.
- The average is take for all measured points.

Ra: mathematical average of undulation across the measured area



◆ Notes

- all specimens are formed from the resin composition within the scope of claim 1.
- all specimens are prepared by the method of Example 16 in the specification

Explanation of the Figure 1

Figure 1 exhibits the relation between surface roughness and peel strength of poly lactic acid wrap films from five different resin compositions. The wrap films from the same composition is represented in the identical mark.

Peel strength was measured on the film specimen of 2 cm x 2 cm size attached on glass plate to be peeled of to the right angle in the rate of 10 mm/min. Peel strength is a parameter representing the stronger clinging property of the film.

The larger value of the parameter means the stronger clinging property.

The figure shows that the films with the surface roughness equal to or less than 4.0 nm noticeably increase the clinging property.

According to the figure the surface roughness to the scale of 40 – 60 nm disclosed in '423 is not expected to give an aliphatic polyester film with the enhanced clinging property.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-26624

(P 2 0 0 0 - 2 6 6 2 4 A)

(43) 公開日 平成12年1月25日(2000.1.25)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード	(参考)
C08J 5/18	CFD	C08J 5/18	CFD	3E086
B32B 27/36		B32B 27/36		4F071
B65D 65/40		B65D 65/40	D	4F100
C08K 5/01		C08K 5/01		4J002
5/05		5/05		

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全12頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-212050

(22) 出願日 平成10年7月13日(1998.7.13)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 吉村 功

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 田島 洋

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 100068238

弁理士 清水 猛 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 密着性の耐熱ラップフィルム

(57) 【要約】

【課題】 包装時の種々の要求特性（引き出し性、カット性、展張ハンドリング性、密着固定性、耐熱性、容器の種類、容器無しの場合等）を叶え、且つ廃棄処理の容易なハウスホールドラップ用フィルムを提供する。

【解決手段】 結晶融点が120℃以上のグリコール酸系脂肪酸族ポリエステルに、特定の液状添加剤を添加し延伸することにより、引張弾性率が20～150 kg/mm²、100℃における加熱収縮率X（%）と同加熱収縮応力Y（g/mm²）との関係が、 $Y \leq (1400 - 20X) / 3$ 、 $2 \leq X \leq 45$ 、 $5 \leq Y \leq 350$ 、の範囲内にあり、且つ耐熱性が120℃以上、密着仕事量が5～30 g・cm/25 cm²以下の特性を有する密着性・耐熱ラップフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶融点が120～250℃のグリコール酸（PGA）系脂肪族ポリエステル樹脂を主体とする樹脂（A）100重量部に対し、液状添加剤（B）1～20重量部を含む樹脂組成物（C）からなる延伸フィルムであって、引張弾性率が20～150kg/mm²で、100℃における加熱収縮率X%と加熱収縮応力Yg/mm²が、下記式（1）～（3）の関係式の範囲内にあり、耐熱性が120℃以上で、密着性が5～30g・cm/25cm²であることを特徴とする密着性耐熱ラップフィルム。

$$\text{式（1） } Y \leq (1400 - 20X) / 3$$

$$\text{式（2） } 2 \leq X \leq 45$$

$$\text{式（3） } 5 \leq Y \leq 350$$

【請求項2】 グリコール酸系脂肪族ポリエステル樹脂が、ポリグリコール酸よりなる単位を少なくとも75モル%含む重合体であることを特徴とする請求項1に記載の密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項3】 グリコール酸系脂肪族ポリエステル樹脂が、基材としての単量体にグリコール酸を使用し、他に乳酸の異性体、乳酸のDL体（ラセミ体）、3-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、ε-カプロラクトン、α-ヒドロキシイソ酪酸を含む2-ヒドロキシ-2,2-ジアルキル酢酸、4-ヒドロキシブタン酸、3-ヒドロキシヘキサン酸から選択される少なくとも一種の単量体単位を少なくとも1.5～25モル%含む共重合体からなることを特徴とする請求項1に記載の密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項4】 グリコール酸系脂肪族ポリエステル樹脂が、グリコール酸よりなる単位を少なくとも75モル%含む重合体を少なくとも50重量%と、乳酸よりなる単位を少なくとも85モル%含む重合体、3-ヒドロキシ酪酸よりなる単位を少なくとも85モル%含む重合体、α-ヒドロキシイソ酪酸を含む2-ヒドロキシ-2,2-ジアルキル酢酸よりなる単位を少なくとも85モル%含む重合体からなる群から選択される少なくとも一種の脂肪族ポリエステル系重合体50重量%以下とからなることを特徴とする請求項1に記載の密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項5】 液状添加剤（B）が、その主体とする成分の50℃の粘度が5センチポイズ以上、100℃の粘度が500センチポイズ以下の液体であり、かつその主体とする成分の沸点が170℃以上であることを特徴とする請求項1に記載の密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項6】 液状添加剤（B）が、脂肪族系アルコール、脂環族系アルコール及びこれらの多価アルコール並びにこれらの縮重合物から選ばれる少なくとも一種のアルコール成分と、脂肪族脂肪酸、脂肪族多価カルボン酸から選ばれる少なくとも一種の脂肪酸とのエステル、脂肪族ヒドロキシカルボン酸とアルコール及び／又は脂

肪酸とのエステル、並びにこれらエステルの変性物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びそのエステル、脂肪族ポリエステルのオリゴマー、ミネラルオイル、流動パラフィン、飽和炭化水素化合物よりなる低重合物、の群から選択される少なくとも一種の可塑剤からなることを特徴とする請求項1または5に記載の密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項7】 ポリグリコール酸系脂肪族ポリエステルの結晶化度が15～80%であることを特徴とする請求項1に記載の密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項8】 フィルムが、50～99重量%の脂肪族ポリエステル系樹脂組成物（C）からなり、他に該脂肪族ポリエステル系樹脂以外の熱可塑性樹脂を1～50重量%含むことを特徴とする請求項1に記載の密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項9】 フィルムが、少なくとも2層の互いに異なる脂肪族ポリエステル系樹脂組成物（C）からなる層により構成されていることを特徴とする請求項1に記載の密着性耐熱ラップフィルム。

【請求項10】 フィルムが、少なくとも1層の脂肪族ポリエステル系樹脂組成物（C）からなる層の合計厚み比率10%～90%と、他に合計厚み比率90%～10%の少なくとも1層の他種の脂肪族ポリエステル樹脂、カプロラクトン系樹脂（R）、ポリオレフィン系樹脂（PO）、及び芳香族系の誘導体を含むポリエステル系樹脂（PEST）、エチレン-ビニルアルコール系共重合樹脂（EVOH）、ポリアミド系樹脂（PA）、エチレン（又は、他の少なくとも一種のα-オレフィンを含む）-酸化炭素系共重合（含同水添樹脂）樹脂、エチレン（又は、他の少なくとも一種のα-オレフィンを含む）-環状炭化水素共重合（含同環水添樹脂）樹脂、からなる群から選択される少なくとも一種の樹脂からなる層とから構成されていることを特徴とする請求項1に記載の密着性耐熱ラップフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特にその用途を限定しないが、包装用、特に家庭用ラップフィルムとして好適に使用される密着性耐熱ラップフィルムに関する。但し、本発明の諸特性を有効に利用する他の用途が有れば、これに限定しないが以後の説明は、上記ラップに限定し説明する。

【0002】

【従来の技術】 家庭用ラップフィルムは、主として冷蔵庫や冷凍庫での食品類の保存用や電子レンジでの加熱用に、主に容器に盛った食品をオーバーラップして使用される。このため、家庭用ラップフィルムには透明性は勿論のこと、包装・冷蔵保存・加熱時に適度の弾性率を有し、加熱中にも溶融穿孔、大きな変形、容器への融着、それ自身の変質、等の無い耐熱安定性、及びラップ同

士、容器に対する低温から高温域までの適度な密着性等が要求されている。

【0003】現在市販されている家庭用ラップフィルムの種類としては、最も使い勝手の良いポリ塩化ビニリデン系樹脂を主体とした延伸フィルム、その他ラップ適性においては大幅に劣るポリエチレン系樹脂、可塑化ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ4-メチルペンテン-1系樹脂等を主成分とし、押し出しキャスト成形しフィルム化したもの等が挙げられる。しかしながら、あらゆる面でより安全性が高いと思われる脂肪族ポリエステル系樹脂からなり、且つ使い勝手も良く、環境・衛生的にもより優れ、塩化ビニリデン系樹脂からなるラップフィルムを越えるものは未だかつてない。

【0004】例えば、ポリ乳酸系脂肪族ポリエステル樹脂からなる他用途の延伸フィルムは特開平6-23836号公報等に開示されているが、該公報に記載のフィルムの引張弾性率は 220 kg/mm^2 を超え、あまりにその値が高すぎラップフィルム用途には問題点を含み、ラップ同士の密着性もラップ適性も無く、全く家庭用ラップフィルムとして適さないものである。

【0005】また、特開平9-272794号公報には、ラップ用途とは異なる従来一般包装用ポリエチレン袋用途に向けたフィルムの単なる柔軟性付与のために、ポリ乳酸系樹脂に軟化点が低く且つ結晶化点が室温以下の柔軟な他種の脂肪族ポリエステル樹脂を多量(25~80重量%)に混合して柔軟性及び両樹脂の分子間の相互作用により結晶を制御し押さえ、透明性を付与する旨の開示がある。しかしこれも本発明の特定のラップ用途と異なる分野のものである。また、特開平7-257660号公報には、ポリ乳酸系樹脂利用による野菜、花卉、果実等の輸送、貯蔵時に使用する水蒸気透過度が $50\sim300\text{ g/m}^2\cdot24\text{ h r}$ の従来2軸延伸ポリスチレンフィルム(通称OPSフィルムでの包装)分野の鮮度保持用途の厚み $10\sim500\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムの開示等がある。これらは、本発明の用途とは異なる分野のものであり本発明の特定のラップには、都合良く使え難いものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来にない、ポリグリコール酸(PGA)系脂肪族ポリエステル樹脂を主成分とした、家庭用ラップフィルムとして、特に加熱使用時の各種容器(含磁器製、プラスチック製共)包装、又は容器無しのラッピング包装共に好適な密着性耐熱ラップフィルムを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、結晶融点が $120\sim250^\circ\text{C}$ のポリグリコール酸(PGA)系脂肪族ポリエステル樹脂を主体とする樹脂(A)100重量部に対し、液状添加剤(B)を1~20重量部含む樹脂組成物(C)からなる延伸フィルムであって、引

張弾性率が $20\sim150\text{ kg/mm}^2$ であり、 100°C における加熱収縮率X%と加熱収縮応力 $Y\text{ g/mm}^2$ が下記式(1)~(3)の関係式の範囲内にあり、耐熱性が 120°C 以上で、密着性が $5\sim30\text{ g}\cdot\text{cm}/25\text{ cm}^2$ であることを特徴とする密着性耐熱ラップフィルム、である。

式(1) $Y\leq(1400-20X)/3$

式(2) $2\leq X\leq 45$

式(3) $5\leq Y\leq 350$

10 【0008】本発明において、結晶融点が $120\sim250^\circ\text{C}$ のグリコール酸系脂肪族ポリエステルを主体とする樹脂(A)は、グルコール酸系脂肪族ヒドロキシカルボン酸類の直接重合、又は環状(二量)体の開環重合、これらのエステル化した物の重縮合、又は他の単量体との共重合、又光学異性体が存在する単量体である場合はそのD体、L体、又そのDL(ラセミ)体と共重合した(共)重合体をも含むものである。共重合とはランダム状、ブロック状、両者の自由な混合構造をも含むものである。

20 【0009】これら樹脂の共重合する場合のその比率は、上記ラップとしての性能を維持する為には、対象成分同士によっても多少異なるが、一般に、共重合する少量成分の合計で表して25モル%以下であり、好ましくは1.5~20モル%、より好ましくは2~17モル%、より好ましくは2.5~15モル%程度である。これらはフィルムに柔軟性としなやかさを与える為、又密着性を与える添加剤との適度ななじみを与えるために都合が良く、上限は耐熱性不足、寸法安定性の悪化等の理由で制限される。

30 【0010】具体的には、共重合又は混合使用する他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸類としては、例えば、乳酸、 α (又は2)-ヒドロキシイソ酪酸を含む2-ヒドロキシ-2,2-ジアルキル酢酸、 β (又は3)-ヒドロキシ酪酸、 β (又は3)-ヒドロキシ吉草酸、 β (又は3)-ヒドロキシヘキサン酸、4-ヒドロキシブタン酸、その他公知のもの等から選ばれる少なくとも一種が好ましい。但し、これらの環状二量体・光学異性体が存在する(D体、L体、DL体)ものも含める。又これらのエステル類を原料として使用し共重合しても良い。次に共重合するラクトン類として β -ブチロラクトン、 β -プロピオラクトン、ピバロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどが挙げられる。

【0011】同様に重合時のアルコール成分、即ち

(共)重合する脂肪族多価アルコール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、その他のポリエチレングリコール類、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキ

サンジオール、2, 2-トリメチル-1, 6-ヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジー、トリ-、テトラプロピレングリコール、カーボネート結合を有するジオール類などが挙げられ、エチレンオキsidやプロピレンオキsid等も使用することが可能である。なお、これらを多成分に組み合わせてもよい。

【0012】また、重合時の酸成分、即ち(共)重合する脂肪族多価カルボン酸類には、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、スベリン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 4-ジシクロヘキサジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、ジグリコール酸及びこれらのエステル誘導体、酸無水物等を使用することが可能である。なお、これらを多成分に、組み合わせてもよい。

【0013】又更に、此に限定するものではないが、例えば、好ましい組み合わせ例として、グルコール酸を主原料にして単独(二量体を含む)重合したもの、又はこれに少量のL-乳酸、D-乳酸を共重合したもの、又は同DL体と共重合したもの、又3-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、 α -ヒドロキシイソ酪酸を含む2-ヒドロキシ-2, 2-ジアルキル酢酸、3-ヒドロキシヘキサ酸、4-ヒドロキシブタン酸、 ϵ -カプロラクトンと共重合したもの(前述のランダム状、ブロック状、その他を含む)等があり、又これらのエステルを原料として重縮合しても良い。

【0014】該樹脂(A)は、グリコール酸系単量体に、必要により上述の単量体を少なくとも一種組み合わせて得られるグリコール酸系脂肪族ポリエステルを主体とする。これらは、結晶融点(ここではDSC法に準じて測定)が120~250℃のものを主成分としている。原料としての樹脂の結晶融点が120℃未満だとラップフィルムの耐熱性、剛性が不足し、また結晶融点が250℃を超えると樹脂の分解温度が近くなり、押出成形性や延伸性、熱処理でのヒートセット性等の加工性が悪くなるため、好ましくない。より好ましいこれらの範囲は同じ理由で、下限が130℃、上限が240℃であり、更に好ましくは下限が140℃、上限が230℃である。また、結晶構造は、触媒により自由に制御でき、結晶融点が前述の範囲に入っていれば、各種の構造及びブロック的結晶構造のものも含む。

【0015】更に、原料としての該脂肪族ポリエステルの飽和結晶化度の範囲は、通常15~80%程度であり、好ましくは20~70%である。またフィルムの結晶化度の範囲は、通常15~70%程度であり、好ましくは20~60%であり、これらの下限はフィルムの耐熱性より制限され、上限は原料の成形加工性不足、柔軟

性不足(それ自身でも柔軟性が不足する他に、可塑剤を均一に含み難く成り、有効な密着性を付与せしめ難く成る)、フィルムの透明性等より制限される。但し、原料の特性で、加工条件(急冷等)、及び添加剤(結晶制御)等の影響によりフィルムに加工した後、上述より更に結晶化度が低くなるが、これを加熱使用(例えば調理する)時に結晶化速度が早くて即座に結晶し、結果として有効に耐熱性がでる(フィルムが局部的にでも、メルト、穿孔しない)場合は、使用前フィルム結晶化度の制限値下限はこの限りでない。この場合前記の脂肪族ポリエステル内、生分解性機能を有するが結晶化度が高い結果として(廃棄処理時、生ゴミと一緒にコンポスト化した場合)生分解し難いタイプの樹脂の廃棄物処理を容易にさせるのに好ましい場合がある。

【0016】又該樹脂(A)は、主体となる上記脂肪族ポリエステル他に50重量%以下、好ましくは5~40重量%、より好ましくは7~30重量%の範囲内で他の公知の脂肪族ポリエステル、又その他の熱可塑性樹脂の少なくとも一種を混合して用いてもかまわない。これらの樹脂には、前述グリコール系酸以外の他の脂肪族ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、芳香族系単量体を含む通常のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレン-ビニルアルコール系共重合樹脂、 α -オレフィン(エチレン、他)-スチレン共重合樹脂(含同環水添樹脂)、 α -オレフィン-酸化炭素共重合樹脂(含同水添樹脂)、エチレン-脂環族炭化水素共重合樹脂(含同水添樹脂)、スチレンとブタジエンないしソプレレン共重合樹脂(含同水添樹脂)、ポリカプロラクトン類、その他が挙げられる。

【0017】混合使用するにより好ましい樹脂は、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、 α -ヒドロキシイソ酪酸を含む2-ヒドロキシ-2, 2-ジアルキル酢酸、3-ヒドロキシヘキサ酸、4-ヒドロキシブタン酸等から選択される少なくとも1種の単量体単位(又は、これらのエステルから重合した単位)を少なくとも50モル%以上含む重合体及び共重合体、これらのD-体、L-体又はこれらにグリコール酸を75モル%以下含む共重合体から選んでも良い(但し、通常では光学異性体も結晶構造に影響を与えるので別の単量体として換算する事とする)。

【0018】本発明で使用される液状添加剤(B)は、ラップフィルムの密着性付与を主体に、他にも引張弾性率の調整で取り扱い時のしなやかさを与えるために有用するもので、密着性(同仕事量)等を好適な範囲にコントロールするために必要なものであり、又廃棄後のコンポスト処理を容易するにも都合が良く、その主体とする成分の50℃での粘度(以後、B型粘度計で測定した値)が少なくとも5センチポイズ以上、100℃での粘度が500センチポイズ以下、好ましくは100℃での粘度が300センチポイズ以下であり、かつその主体と

する成分の沸点が170℃以上の液体が好適に使用可能である。その添加量は、該樹脂(A)100重量部に対し、1~20重量部の範囲であり、これらの好ましい範囲は1~15重量部であり、より好ましくは2~10重量部である。それらの理由は、後述の通りである。

【0019】これら添加剤は、なかでも脂肪族アルコール、又は脂環族アルコール、又はこれらの多価アルコール及びこれらの縮重合物から選ばれる少なくとも一種のアルコール、及び同アルコール成分と脂肪族又は芳香族多価カルボン酸とのエステル、脂肪族ヒドロキシカルボン酸とアルコール及び／または脂肪酸とのエステル、及びこれらエステルの変性物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及び又はそのエステル、該樹脂(A)のオリゴマー、ミネラルオイル、流動パラフィン、飽和炭化水素化合物より成る低重合物、から成る群から少なくとも1種選択される可塑剤がより好適に使用可能である。例示に限定されないが、これらにはグリセリン、ジグリセリン、・・・等のポリグリセリン類、これらをアルコール成分の原料とし、酸成分として脂肪族脂肪酸、例えば、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、・・・等とのモノ、ジ、トリ、・・・、ポリエステル等より選ばれる少なくとも一種のエステル、又はソルビタンと上記脂肪酸とのエステル、又はエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、およびこれらの縮重合物と上記脂肪酸とのエステル、又は脂肪族ヒドロキシカルボン酸としてクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、・・・等と炭素数10以下の低級アルコールとのエステル、又は多価カルボン酸としてマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、・・・等と脂肪族アルコールとのエステル、又はこれらエステルの変性物としてエポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、その他がある。

【0020】好ましくはこれらから選ばれる少なくとも2種類の粘度差(以後50℃での測定、差が少なくとも3センチポイズ)のあるものを選定し混合使用すると良く、より好ましくは上記に加え「高粘度物/低粘度物」の重量混合比を0.5/10~9/1の範囲で混合使用するのが良く、更に好ましくは上記粘度差が少なくとも10のもの、及び「高粘度物/低粘度物」の重量混合比は1/9~5/5の範囲で混合使用するのが良い。3種以上混合する場合は、該全添加量の内の5重量%以上添加するものの内、いずれかの2成分が上記を満たしていれば良い。その理由はフィルム表面にブリードアウトする速度及び量を平均化し、経時的に安定化して使用時に相乗的に都合良く作用するからである。

【0021】本フィルムでの引張弾性率の範囲は、20~150kg/mm²の範囲内であり、下限はフィルムの(刃切れ性の良い)カット性、フィルムの腰硬さ、フィルムの伸張性(引っ張り、カットした後、包装するまでの張り、防皺等の)、取り扱い性、等から制限され、

上限はフィルムの破断伸びを適当値に制御する効果にも関係して、包装時のフィット性、(刃切れのよい)カット性を保つ為に制限される。同じ理由で、好ましい範囲は25~130kg/mm²、より好ましくは25~120kg/mm²である。

【0022】本発明での加熱収縮率の範囲は2~45%、好ましくは3~40%、より好ましくは3~35%であり、その下限は加熱時のフィット性(多少収縮し、容器、盛り上がった内容物、容器外壁に仮密着したフィルムの皺を消失し密着面積の拡大、又はフィルム-フィルム面の皺が剥離しやすい所を少なくし、密着させる)等に有効で、加熱時高温になり、水蒸気が出て剥離し、密着不足に成るのを、防ぐ為に有効であり、上限はフィルム外れ、破れ、容器(プラスチック製時)、内容物の変形等に問題を有する様になる。

【0023】本発明での加熱収縮応力値の範囲は5~350g/mm²、好ましくは10~300g/mm²、より好ましくは10~250g/mm²であり、下限は加熱時の収縮率と共に、容器、被包装物へのフィット性(前述、加熱収縮率の時と同じ)、延伸による強度発揮、カット性等に問題を生じる様になり、上限は加熱時の容器からのフィルム外れ、破れ、容器、内容物の変形等により制限される。本発明のフィルムの密着性(同仕事量)の範囲は、5~30g・cm/cm²の範囲内であり、その理由は下限以下では包装時及び保存(含冷蔵)、加熱時の容器又はフィルム面同士の密着不足によるフィルム剥がれが発生し、上限は箱及びロールからの引き出し性不良となり、又包装時にフィルム同士が密着し過ぎカット後のフィルム展張性(重なった部分が剥がれ難く又重なりが自然に増加してしまう等)、包装性が悪くなることにある。この好ましい範囲は7~25g・cm/cm²である。

【0024】本フィルムでの耐熱性の範囲は120℃以上、好ましくは130℃以上、より好ましくは、140℃以上である。その下限の理由は、電子レンジ等で、加熱中の包装破れ等によるフィルム収縮で内容物の飛散、乾燥しすぎ、水分不足で局部加熱になる等であり、上限は特に限定されないが、他の特性と連動(例えば、加工性の悪化、引っ張り弾性率の高過ぎ、等)しているため、好ましくは270℃程度である。又、上記の範囲の理由は、電子レンジ等での加熱初期は約100℃の水蒸気でフィルムが破損しなければ当面良いが、内容物と接触している部分が(加熱終了期、特に水蒸気が少なくなった場合)内容物に油成分と塩類の混合物が存在すると特に高温になる場合があり、また耐熱性が悪いと孔があきそれが広がり、フィルム成分が溶け、衛生上好ましくないばかりか、容器無しで包装し加熱した場合、フィルムが溶着してしまい、更に包装物を取り出し中に真空状態に密着し内容物をバラバラにしないとそのまま取り出し不可に成ったりする場合があるからである。

【0025】本発明でのフィルムの結晶化度の範囲は前述のとおりである。フィルムの結晶化度はその組成物条件、原反の製造条件、延伸条件、熱処理条件等により自由に制御でき、原料自身で測定された値より広範囲に変化させることができる。その上限は、適性に配向結晶化させれば、原料より高くすることも可能であり自由にできる。なお、実施例などに示される諸物性の測定法等については次の通りである。

【0026】(1) 引張弾性率

引張弾性率とは、ASTM-D 882 に準拠して測定され、当該フィルムの2軸延伸時の流れ方向に対して、縦、横方向における2%伸張時の応力値を100%に換算し、更に厚み換算した値の平均値で表し、弾性率 $[kg/平方(sq)ミリメートル(mm^2)]$ 単位で表す。

(2) 加熱収縮率

加熱収縮率は、100mm角のフィルム試料を接着しないようにタルク等の粉をまぶし所定の温度に設定したエヤーオープン式恒温槽に水平に入れ自由に収縮する状態で10分間処理した後、フィルムの収縮量を求め、元の寸法で割った値の百分比で表し、同様に縦、横方向の平均値(%単位)で表す。

【0027】(3) 加熱収縮応力値

加熱収縮応力値は、フィルムを幅10mmの短冊状にサンプリングし、それをストレインゲージ付きのチャックにチャック間隔50mmに所定の長さより5%緩め(長めに)でセットし、それを所定の温度に加熱したシリコーンオイル中に浸漬し、発生した応力を検出することにより得た浸漬後20秒以内における最大値であり、同様に縦、横の同値の平均値を厚み換算した値 $(g/平方ミリメートル単位)$ で表す。

【0028】(4) 密着性(同仕事量)

密着性(同仕事量)は、23℃、関係湿度65%の恒温室で、円面積が25平方センチメートルの、二つの円柱の各一端側に、しわの入らないように該フィルムを緊張させて固定し、その該フィルム面の相互が重なり合うように2本の円柱をあわせ、荷重500gで1分間圧着した後、引張試験機で該フィルム面を互いに垂直な方向に100mm/分のスピードで、引き剥がしたときの仕事量 $(g \cdot cm/25cm^2)$ で表す。

(5) 耐熱性

耐熱性は、100mm角のフレームに緊張状態で張ったフィルムの中央部に温度調節可能な半径40mmの熱版に軽く1分間接触させ、フィルム面上に少なくとも合計面積で10mm²の穿孔が発生する温度を5℃ピッチで測定して行き、その一歩手前の温度で表す(サンプル繰り返し数、N=5の平均)。

【0029】(6) 結晶化度

結晶化度は、原料樹脂では結晶化に最適温度で充分アニール処理し、平衡状態としたものを広角X線回折法によ

り求めた結晶化度を固定した標準試料の融解エネルギーとの相関を求めて置き、簡易的にはDSC法(JIS-K 7122に準拠)にて検量線を求めておき、目的サンプルを測定する。但し、製品のフィルムを測定する場合は、フィルムをそのまま、そこに含まれる該樹脂(A)成分(層)についてのみ換算(他樹脂混合、多層状共)し測定する。

【0030】本発明の該樹脂組成物(C)は、該脂肪族ポリエステル樹脂(A)100重量部あたり該液状添加剤(B)を1~20重量部含んでいる、この好ましい範囲は1~15重量部であり、より好ましくは2~10重量部である。該(B)が上記下限より少ないと、ラップフィルムの引張弾性率の調整、使いがた(滑り性、ロール巻きよりの引き出し性、静電気発生制御、密着面積自己増大性、刃切れ性、等)性、密着仕事量(密着力)等を好適な範囲にコントロールできないので好ましくなく、又延伸安定性も良くない場合が多い。該(B)が上記上限よりも多いと、該樹脂(A)が可塑化されすぎて耐熱性が不足するばかりか、フィルム引っ張り弾性率

(フィルム腰、取り扱い性に影響)の低下、箱刃物部でのカット後の伸(展)張性が悪くなり、包装性を阻害する重複部が増加したり、これらに伴う皺部が剥離し難くなり伸ばし難く、張った状態で包装し難くなり、又加熱によりフィルムが収縮し過ぎる様になり、容器からフィルムがはずれ抜けやすくなり、加熱むらが生じ、庫内が汚れてしまう結果となる場合があり、過剰の該(B)が時間の経過とともにラップフィルムの表面、ロール巻きの端部にブリードアウトし、箱を汚したり、ラップフィルムがべたついたり、食品に移行したり、密着仕事量が好ましい範囲から外れたりするので好ましくない。

【0031】該樹脂組成物(C)は、押し出し成形され、延伸しフィルム化され、適度にヒートセットされ、寸法安定性、最終的に結晶化度を制御して耐熱性を付与せしめ、本発明の密着性耐熱ラップフィルムとなる。該フィルム化の方法には、T-ダイから押し出し、キャストロールで急冷後、ロール延伸機やテンターで延伸する方法や、環状ダイから単層状、又は必要に応じて多層状に、押し出し、水冷リング等により、所定の温度に急冷後、次の行程で、所定の温度に加熱し、エアーを吹き込んでチューブ延伸し、次にヒートセットする方法等があるが、製造プロセスが安価で生産性も良く、得られるフィルムの幅方向の厚み・偏肉分散・等を制御しやすい、製品化収率が良い、等の理由で、後者の方法が好ましい。

【0032】本発明の密着性耐熱ラップフィルムに適する、100℃における加熱収縮率Xと加熱収縮応力Yとの関係は、X-Y座標系で前述の式(1)、式(2)、式(3)の線に囲まれた図形の範囲内であり、その理由は加熱収縮率Xが45%を超えるか、加熱収縮応力Yが350g/mm²を超えると(例えば電子レンジ庫内で

の)加熱時に皿にかぶせたラップフィルムが収縮して容器から外れたり、破れたり、容器又は被包装体(食品)が変形したりするので好ましくない。なお、好ましい範囲の関係式は、以下の式(4)、式(5)、式(6)に囲まれる範囲である。

$$\text{式(4)} \quad Y \leq (1100 - 20X) / 3$$

$$\text{式(5)} \quad 3 \leq X \leq 40$$

$$\text{式(6)} \quad 10 \leq Y \leq 300$$

【0033】ここでいう加熱収縮率の好ましい範囲は3~40%の範囲内であり、より好ましい範囲は3~35%の範囲で有る。又、加熱収縮応力の好ましい範囲は10~300 g・cm/25 cm²の範囲内、より好ましい範囲は10~250 g・cm/25 cm²の範囲内である。尚上記温度で表す理由は、主に電子レンジ等で耐熱容器に水分を含む被加熱物を入れ調理又は単に加熱処理する場合、当初は約100℃の水蒸気に大部分が晒されて、膨らみ、加熱される為である。

【0034】本発明における好ましい種々の包装適性は、上記の特性及びその範囲で主に表されるが、その他の官能的包装特性も実用上重要であり、前述及び実施例で好ましい範囲としてそれぞれ記す。本発明の密着性耐熱ラップフィルムの厚みは、家庭用ラップフィルムとしての扱いやすさや、原料コストの面でも、5~15 μmであることが好ましく、より好ましくは6~13 μmであり、更に好ましくは7~11 μmである。また、本発明の密着性耐熱ラップフィルムは、必要に応じて、少なくとも2層の互いに異なる該樹脂組成物(C)からなる同種層により構成される多層構造をとってもよい。

【0035】また、本発明の密着性ラップフィルムは、必要に応じて、少なくとも1層の、該樹脂組成物(C)からなる層が合計厚み比率10~95%、好ましくは50~90%と、更に且つその他層として、上記残り厚み(100%より引いた分)比率の少なくとも1層の他種樹脂層、即ち他の脂肪族ポリエステル樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリブテン-1系樹脂、ポリ4-メチルペンテン-1系樹脂をはじめとするポリオレフィン系樹脂(PO)、及び、ポリエチレンテレフタレート系(含変成)樹脂、ポリブチレンテレフタレート系(含変成)樹脂、をはじめとする芳香族系成分を一部含むポリエステル系樹脂(PEST)、エチレン-ビニルアルコール系共重合体樹脂(EVOH)、α-オレフィン-酸化炭素共重合樹脂(含同水添樹脂)、α-オレフィン(エチレン)-スチレン共重合樹脂(含同環水添樹脂)、エチレン-環状炭化水素系化合物共重合樹脂(含同水添樹脂)、ポリアミド系樹脂、カプロラク톤系樹脂、等から少なくとも一種選択される樹脂からなる少なくとも一層とから構成される多層構造をとってもよく、更に任意の層を電子線等の高エネルギー線等の公知な方法で照射処理し、架橋せしめて耐熱性を持たせても良い。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例などを用いて更に詳しく説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。本実施例等で使用するグリコール酸系脂肪族ポリエステル樹脂として、以下のものを使用した。

A-1; ポリグリコール酸系樹脂で、L-乳酸を5モル%共重合した樹脂(結晶融点218℃、結晶化度45%)

10 A-2; グリコール酸にL-乳酸を10モル%共重合した樹脂(結晶融点203℃、結晶化度37%)

A-3; グリコール酸に3-ヒドロキシ吉草酸を7モル%共重合した樹脂(結晶融点204℃で、結晶化度42%)

A-4; グリコール酸にα-ヒドロキシイソ酪酸を10モル%共重合した樹脂(結晶化度40%、結晶融点213℃)

A-5; グリコール酸にカプロラク톤を5モル%共重合した樹脂(結晶化度43%、結晶融点210℃)

20 A-6; 前記のA-2:70重量%と、α-ヒドロキシイソ酪酸に5モル%のL-乳酸を共重合体した樹脂(結晶融点160℃、結晶化度50%)30重量%の混合組成物

A-7; グリコール酸にDL(ラセミ)体-乳酸を8モル%共重合した樹脂(結晶融点187℃、結晶化度40%)

【0037】ここで使用する液状添加剤(B)としては、前述の好ましい範囲(粘度)内のものであり、以下のものである。

30 B-1; テトラグリセリンモノラウレート(1700/150、以後、粘度の単位、センチポイズを略し、測定温度50℃/100℃の順に記す)

B-2; ジグリセリンモノラウレート(200/25)

B-3; ポリオキシエチレンアルキルエーテル(18/2)

B-4; エポキシ化大豆油(110/16)

B-5; ミネラルオイル(13/3)

B-6; ポリオキシエチレンソルビタンラウレート(210/34)

40 B-7; ヘキサグリセリン(1000/70)

B-8; アセチルトリブチルシトレート(11/2)

【0038】また、ここで使用する樹脂組成物(C)としては、以下のものである。

C-1; ポリグリコール酸(A-8:結晶融点225℃、結晶化度60%)80重量%に、L-乳酸にグリコール酸5モル%共重合した樹脂(結晶融点162℃、結晶化度38%)を20重量%加えたもの100重量部に、B-2を4重量部、B-5を2重量部、B-1を1重量部混合した組成物

50 C-2; A-7を80重量%にエチレン-ビニルアルコ

ール共重合体樹脂（エチレン 3 9 モル % 共重合）を 2 0 重量 % 加えたもの 1 0 0 重量部に、B - 1 を 3 重量部、更に B - 5 を 3 重量部混合した組成物

C - 3 ; A - 7 を 8 5 重量 % に、エチレン（一部プロピレン）— 酸化炭素共重合樹脂の水添共重合体（結晶融点 2 2 0 ℃） 1 5 重量 % を加えたもの 1 0 0 重量部に、B - 3 を 3 重量部、更に B - 4 を 2 重量部混合した組成物

C - 4 ; A - 6 を 8 0 重量 % に、ポリブチレンテレフタレート系共重合樹脂（P E S T - 1 : アルコール成分としての 1 . 4 ブタンジオール 8 0 モル %、トリエチレングリコール 1 9 モル %、ポリテトラメチレングリコール 1 モル % を共重合したもの : 結晶融点 2 2 0 ℃、結晶化度 4 0 %） 2 0 重量 % を加えたもの 1 0 0 重量部に、B - 6 を 3 重量部、B - 7 を 2 重量部混合した組成物

【 0 0 3 9 】又、包装性、その他に関する本発明での参考チェックポイントは、数値化が困難な、官能的な性能も含む以下の項目を好ましくは満たすことである。

① 小巻ロールのエイジング保存性

3 0 c m 幅で 5 0 m 巻きの箱に入れた製品を 3 0 ℃、関係湿度 6 5 % 下で 3 0 日保存した時に、ロール端部からの添加剤しみだし、フィルムの適度な剥離性、フィルム表面のべとつき等において問題無きこと。

② ロールの箱からの引き出し性

フィルム端部の伸び、静電気がひどく発生しなくて、手・箱等にステックしなく、且つフィルムが展張し易く手で掴みやすいこと、引き出し抵抗性が適度であること。

③ カット性

フィルムが展張したままで皺がよることなく適度な抵抗で、心地良く（軽い音もたて）伸びて永久変形することなく正確にカット出来ること。

④ フィルム展張性

切断後のフィルムが皺よったり、重なったりすることなく、被包装物にうまくラッピングできること。

【 0 0 4 0 】⑤ 密着性、容器（磁器、合成樹脂製とも）の種類にこだわることなく、又は容器無しでも、フィルム— 容器間、フィルム— 被包装物間、フィルム間同士でも重なった部分が膨れあがることなく、密着すること、又それが低温保存中、加熱中でも外れてこないこと。

⑥ 耐熱性

加熱中に、裂けたり、溶融して穴があいたり、フィルムが内圧に負けて伸び異常に膨れあがらないこと。

⑦ 保存中及び加熱中に、味・衛生性、食品に臭い、添加剤が移ったり、フィルムの破片が混入したりしないこと。

⑧ 加熱後、フィルムを簡単に除去出来ること、フィルム同士が溶着して剥離出来なく成ったり、場合により内容物に、又は容器（特に合成樹脂製）に溶着し汚さないこと。

⑨ 使用後の廃棄処理に問題が少ないこと。

【 0 0 4 1 】

【実施例 1, 2、 比較例 1, 2】表 1 に記載のごとく、脂肪族ポリエステル（A）として、ポリグリコール酸系樹脂（A - 1）を、スクリューが 5 0 m m 径の押出機で、且つそのスクリューの長さ方向途中の混練り部を有する所に相当するシリンダー部に注入口を有する押出機で、加熱混練り溶融し、樹脂 1 0 0 重量部に対し、液状添加剤（B）として、前述のごとき種類のもの B - 1 / B - 6 を 1 / 1 の混合比割合で所定量注入し、充分混練りし、径が 1 0 0 m m φ でスリットが 1 . 0 m m の環状ダイより押し出し、チューブの内側に流動パラフィン注入しておき、外側を冷媒用の水により急冷固化し、ニップロールで引き取り、折り幅 1 4 0 m m の均一なチューブ状原反を作成した。ついで、これらの原反を均一な状態で自由にアニール処理し、2 対の差動ニップロール間に通し、7 0 ℃ の雰囲気下の加熱ゾーンを通し加熱し、6 5 ℃ の熱風雰囲気下の延伸ゾーンで流れ方向出口部に設置してあるエアー封入用ニップロールで内部に空気を圧入することにより連続的に膨張バブルを形成させ、冷却ゾーンの延伸終了部で 1 7 ℃ の冷風を吹き付け延伸を終了させ、次に出口部ニップロールを閉じ、ほぼ縦 5 . 5 倍、横 4 . 7 倍に同時 2 軸延伸し、次に温度をそれぞれ制御したヒートセットゾーンに連続的に通し、次に巻き取り機で耳を切り取り、厚み約 8 . 6 μ m の 2 枚のフィルムに巻き取った。得られたフィルムの測定結果を表 4 に示す。

【 0 0 4 2 】

【表 1】

15
表 1

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	比較例 2
樹脂 (A)	A-1			
液状添加剤 (B) () 内は量比	B-1/B-6 (1/1)			
(B) 添加量 (重量部)	0.4	3.0	7.0	26
引強弾性率 (kg/mm ²)	250	110	56	28
加熱収縮率 (%)	2	10	17	44
加熱収縮応力 (g/mm ²)	360	260	220	185
耐熱性 (°C)	210	200	185	115
密着仕事量 (g・cm/25cm ²)	0	7	10	6
フィルム結晶化度 (%)	45	35	30	12

【0043】実施例 1、2 のフィルムの延伸安定性は、比較例 1、2 の場合にバブルの揺れが多くて不安定であつたのに比し安定であった。次に、これらのフィルムを 30cm 幅の紙管に約 50m 巻いた小巻ロールに仕上げ、市販の家庭用ラップ (旭化成工業株式会社の塩化ビニリデン系樹脂製、専用) の箱に入れ、包装テストを実施した。

【0044】包装テストは、市販の電子レンジ加熱用磁器 (又は、プラスチック) 製容器にライスを盛り上げその上にカレーを乗せ、電子レンジで加熱時間を色々変えてサンプル繰返し数 $n=5$ で実施した。最初に、上記フィルムを収納したそれぞれの箱で、ラッピングした。その結果、箱からの引き出し性は、実施例 1、2 のフィルムは上記市販の塩化ビニリデン系樹脂製 (以後、市販 P V D C と略する) の場合と同様に適度な抵抗で正確に所定量引き出せたが、比較例 1 (以後、比 1 と表す) のフィルムは箱から出過ぎたり、静電気が発生してあちこちにくっついたりして好ましくなかった。比較例 2 (以後、同様に、比 2 と表す) のフィルムは明らかにべとつき過ぎで、箱の一部にくっついたり、手にまとわりついたり、不具合であった。次に箱についている刃物でのカット性に関しては、実施例 1、2 のフィルムは市販 P V D C 製と同様に、心地よく切れ、刃切れ性が良かった。比 1 はフィルムの弾性率が高過ぎる為、又密着性がほとんど無い為に、カット時にフィルムが箱先の押さえる部分に固定でき難く、ロールがブロッキングし引っ張り出し難かったり、局部的にずれ出てきたりして、刃先に食い込み難く、切断面が刃先から外れ斜めに裂けたりし、著しくカット性が悪かった。又、包装性が悪く (静電気でフィルム同士がくっついたり、どこか勝手な所にくっついたり、とは言っても肝心の容器、及びフィルム同士への密着性が全く無く、フィルムが広がってしま

い包装を固定出来なく) 使いものに成らなかった、比 2 は、カット性は実施例に比し柔らかすぎや物足りない感じはあつたが、べとつき、カット直後の、フィルムの展張保持性が悪く、オーバーラップ性がかえつて悪かつた。

【0045】次に電子レンジでの加熱時では、比 1 はフィルムが上記の様に密着しないので水蒸気が漏れやすく、局部加熱に成りやすく、内容物が外にこぼれ易く、食品の味もまずく成ってしまった。比 2 はフィルムの収縮性が高く、密着部がずれて、フィルムと容器が剥がれ易く、内容物 (カレー) との接触部が、加熱時間がやや長い時は破れ、又プラスチック (P P ; ポリプロピレン) 製の容器の場合は、容器に部分的に溶着し、フィルムの剥離後に容器を汚してしまう事が見られた。実施例 1、2 のこれらの不良現象はいずれも全くなく、良好に包装及び加熱でき、後で容易にフィルムを剥離除去出来、且つ調理品の味も良好であり、本発明の好ましい範囲内の特性であった。

【0046】

【実施例 3~6】表 2 に記載のごとく、各種の前述の脂肪族ポリエステル樹脂 (A) 及びそれぞれの液状添加物 (B) として、実施例 3、4、5、6 の順に混合比で表すと、B-1/B-3 の 1/3、B-2/B-5 の 2/3、B-3/B-7 の 3/1、B-4/B-5 の 1/1、を選定し、樹脂 100 重量部に対し、表 2 記載の所定量を添加し、これを実施例 1 と同様な方法で延伸温度、延伸倍率、をそれぞれ調整し、同様に加工し、下記表 2 記載の特性の厚み 8.7 μm の延伸フィルムを得た。延伸性はいずれも良く、大きな問題はなかつた。

【0047】

【表 2】

17
表 2

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
樹脂 (A)	A-2	A-3	A-4	A-5
液状添加剤 (B) () 内は量比	B-1/B-3 (1/3)	B-2/B-5 (2/3)	B-3/B-7 (3/1)	B-4/B-5 (1/1)
(B) 添加量 (重量部)	4.5	5.5	6.5	5.3
引張弾性率 (kg/mm ²)	110	80	75	60
加熱収縮率 (%)	4	10	7	15
加熱収縮応力 (g/mm ²)	70	200	250	220
耐熱性 (°C)	185	175	190	180
密着仕事量 (g・cm/25cm ²)	16	14	17	16
フィルム結晶化度 (%)	34	33	40	30

これらのフィルムを、実施例 1 の場合と同様に包装テストを実施した、その結果引き出し性、カット性、展張性、オーバーラップ性、密着性、加熱性、その他を順次、テストしたが、特に問題は、見られ無く、実施例 1, 2 の場合と同様に本発明の好ましい範囲内で有った。

【0048】

【実施例 7, 8, 比較例 3, 4】表 3 に記載のごとく、各種の脂肪族ポリエステル (A)、及び液状添加剤 (B) を選定し、樹脂 100 重量部に対し、実施例 7 では添加剤 (B) は B-4 を 4 重量部に、更に B-7 を 2 重量部添加し使用、実施例 8 では同様に B-2 を 3 重量

表 3

	実施例 7	実施例 8	比較例 3	比較例 4
樹脂 (A)	A-6	A-7	D-1	A-8
液状添加剤 (B) () 内は量比	B-4/B-7 (2/1)	B-2/B-5 (3/1)	B-3	B-1
(B) 添加量 (重量部)	6	4	9	7
引張弾性率 (kg/mm ²)	80	60	15	240
加熱収縮率 (%)	4	17	63	37
加熱収縮応力 (g/mm ²)	280	220	360	450
耐熱性 (°C)	180	165	90	195
密着仕事量 (g・cm/25cm ²)	16	13	7	13
フィルム結晶化度 (%)	27	30	7	53

【0050】これらのフィルムを、実施例 1 と同様に評価した。その結果、実施例 7, 8 は何ら問題なく使用でき、いずれも本発明の好ましい範囲内で有った。比較例 3 のフィルムは箱のロールからフィルムの引き出し性が悪く、又柔軟すぎてつかみ難く、歯切れ性も軽快で無かった。同様な電子レンジでの加熱テストでは初期の水蒸気発生段階でフィルムが異常に膨れた後、収縮し、密着部が外れ易かったり、パンクし易かった。又加熱の後期で、カレーの具との接触部が溶融し穴があく、現象が見られた。又容器に部分的に溶けて融着し容器を汚す傾

部に、B-5 を 1 重量部添加使用した。又比較例 3 では、脂肪族ポリエステルとしてグリコール酸 73 モル%と L-乳酸 27 モル%を共重合した結晶融点 118°C、結晶化度 11% の樹脂 (D-1) を使用し、次に、これを実施例 1 と同様な方法で、延伸条件をそれぞれ選定し、同様に処理し、但し比較例 3 の場合、延伸温度条件は低めにし、熱処理温度も低めに調整し実施した。又比較例 4 の場合は延伸倍率条件を高めにし、原反、フィルムで熱処理条件を制御し、それぞれ下記表 3 記載の特性の平均厚み約 9.0 μ m のフィルムを得た。

【0049】

【表 3】

向が有った。比較例 4 のフィルムは、フィルムの引張弾性率が高過ぎるためバリバリし過ぎカット時に刃先と別の方向に裂けやすく、且つ、容器への密着時、フィルム重なり部が戻り、ゆるみ易かった。又加熱時も、フィルムの収縮応力が高いためから容器外壁部で局部的にゆるみ易かった。又ゆるまない時は、内容物との接触部から時々破れる場合が有った。又プラスチック (PP) 製容器では、容器が変形する場合があった。

【0051】

【実施例 9 ~ 12】表 (4) に記載のごとく、本発明

の、ポリグリコール酸系脂肪族ポリエステル (A) に、他の熱可塑性樹脂を所定量加え、さらに該添加剤 (B) を所定量混合した樹脂組成物 (C) を作成し、実施例 1 と同様に加工し、平均厚み約 8.6 μm のフィルムを得

た。
【0052】
【表 4】

表 4

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
樹脂組成物 (C)	C-1	C-2	C-3	C-4
引張弾性率 (kg/mm^2)	80	60	80	70
加熱収縮率 (%)	15	20	15	13
加熱収縮応力 (g/mm^2)	180	130	100	70
耐熱性 ($^{\circ}\text{C}$)	190	175	180	195
密着仕事量 ($\text{g}\cdot\text{cm}/25\text{cm}^2$)	15	17	18	15
フィルム結晶化度 (%)	35	28	32	23

これらのフィルムを実施例 1 と同様に評価した。いずれも大きな問題は無く良好に包装及び加熱処理ができ、好ましい範囲内の性能であった。

【0053】

【実施例 13】脂肪族ポリエステル (A) として、前述の A-1、その他の樹脂として上記 PEST-1、該添加剤 (B) として B-6 を 5 重量部、B-1 を 1 重量部を両者にそれぞれに別に、同様な二台の押し出し機に前述同様に混合し、多層環状ダイより 2 種 3 層状 (A-1/PEST-1/A-1: 層構成比は 35/30/35 それぞれ%) に押し出し、実施例 1 と同様に約 8.5 μm の延伸フィルムに加工した。その特性は「引張弾性率/加熱収縮率/同応力/耐熱性/密着仕事量/フィルム結晶化度」の順に表して、「65/11/145/205/14/33 (それぞれ単位は略す)」であつた。各包装テストも大きな問題は無く本発明の好ましい範囲内であつた。

【0054】

【実施例 14】次に中間層を該添加剤 (B) を加えないエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂 (メルトインデックス: 0.8、密度: 0.928) にして原反に電子線 (エネルギー: 500KV) で線量 6 メガラドの処理をした以外は、実施例 (13) と同じくして、上記と同様に加工して、約 9 μm の延伸フィルムとした。その特性は上記同様の順に「45/19/150/200/15/32 (それぞれの単位は略す)」であつた。各包装テストも、好ましい範囲内であり、大きな問題が見られ無く本発明の好ましい範囲内のものであつた。

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、包装時の種々の要求特性 (例えば、引き出し性、カット性、展張ハンドリング性、密着固定性、耐熱性、容器の種類、容器無しの場合等、他) を叶え、且つ廃棄処理も容易な、ハウスホールドラップ用フィルムを提供することができた。

【手続補正書】

【提出日】平成 10 年 7 月 22 日 (1998. 7. 22)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】該樹脂 (A) は、グリコール酸系単量体に、必要により上述の単量体を少なくとも一種組み合わせて得られるグリコール酸系脂肪族ポリエステルを主体とする。これらは、結晶融点 (ここでは DSC 法に準じてスキャンスピード 10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定) が 120~25

0 $^{\circ}\text{C}$ のものを主成分としている。原料としての樹脂の結晶融点が 120 $^{\circ}\text{C}$ 未満だとラップフィルムの耐熱性、剛性が不足し、また結晶融点が 250 $^{\circ}\text{C}$ を超えると樹脂の分解温度が近くなり、押出成形性や延伸性、熱処理でのヒートセット性等の加工性が悪くなるため、好ましくない。より好ましいこれらの範囲は同じ理由で、下限が 130 $^{\circ}\text{C}$ 、上限が 240 $^{\circ}\text{C}$ であり、更に好ましくは下限が 140 $^{\circ}\text{C}$ 、上限が 230 $^{\circ}\text{C}$ である。また、結晶構造は、触媒により自由に制御でき、結晶融点が前述の範囲に入っていれば、各種の構造及びブロックの結晶構造のものも含む。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	タームコード (参考)
C 0 8 K	5/10	C 0 8 K	5/10
C 0 8 L	67/04	C 0 8 L	67/04
F ターム (参考)	3E086 AD13 BA04 BA15 BA33 BB22 BB41 BB58 BB75 BB90 CA01 4F071 AA14 AA15X AA21X AA29X AA44 AA45 AA54 AA83 AA84 AA88 AA89 AC02 AC10 AE04 AE17 AF19Y AF20Y AF45Y AF61Y AH04 BA01 BB06 BB08 BC01 BC10 BC12 4F100 AH01A AH01H AH02A AH02H AK01A AK03B AK04B AK04J AK08B AK08J AK41A AK41B AK42B AK46B AK48B AK69B AL01B BA01 BA02 BA03 BA04 BA05 CA04A CA23A EH17 EJ37A EJ38 GB15 JA03A JA04A JA06A JA06H JA11A JA20A JA20B JA20H JB16A JJ03A JK06A JK07A JL00 YY00A 4J002 AE054 BB033 BB103 BB123 BB173 BB223 BE033 CD164 CF033 CF063 CF073 CF18W CF18X CF193 CH054 CJ003 CL013 EC056 EH046 EH056 GG02		

Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 2000-26624

(54) [Title of the Invention] ADHESIVE HEAT-RESISTANT
WRAPPING FILM

(57) [Abstract]

[Object] To provide a domestic wrapping film which satisfies various required characteristics (drawing-out, cutting, wrapping-handling, adhesion-fixing, and heat-resistant properties, types of containers, the case of no containers used, and so forth), and can be easily disposed.

[Solving Means] An adhesive heat-resistant wrapping film formed by adding a specific liquid additive to a glycolate aliphatic polyester having a crystalline melting point of 120°C or higher, and stretching, and has such characteristics that the tensile modulus is in the range of 20 to 150 kg/mm², and the heat shrinkage X (%) at 100°C and the heat shrinkage stress Y (g/mm²) have a relationship of $Y \leq (1400 - 20X)/3$, $2 \leq X \leq 45$, $5 \leq Y \leq 350$, and the heat resistance is 120°C or higher, and an adhesion work is in the range of 5 to 30 g · cm/25 cm².

[Claims]

[Claim 1] An adhesive heat-resistant wrapping film which is an oriented film made from a resin composition (C) comprising 100 parts by weight of a resin (A) containing as a main component a glycolate (PGA) aliphatic polyester resin having a crystalline melting point of 120 to 250°C, and 1 to 20 parts by weight of a liquid additive (B), characterized in that the tensile modulus is in the range of 20 to 150 kg/mm², the heat shrinkage X% and the heat shrinkage stress Y g/mm² at 100°C have the following relationships (1) to (3), the heat resistance is 120°C or higher, and the adhesiveness is in the range of 5 to 30 g · cm/25 cm².

$$\text{formula (1)} \quad Y \leq (1400 - 20X)/3$$

$$\text{formula (2)} \quad 2 \leq X \leq 45$$

$$\text{formula (3)} \quad 5 \leq Y \leq 350$$

[Claim 2] An adhesive heat-resistant wrapping film according to Claim 1, characterized in that the glycolate aliphatic polyester resin is a polymer containing at least 75 mol% of units of polyglycolic acid.

[Claim 3] An adhesive heat-resistant wrapping film according to Claim 1, characterized in that the glycolate aliphatic polyester resin comprises a copolymer using glycolic acid as a base material, i.e., a monomer, and containing at least 1.5 to 25 mol% of monomeric units of at least one monomer selected from isomers of lactic acid, DL

modifications (racemic modifications) of lactic acid, 3-hydroxybutyric acid, 3-hydroxyvaleric acid, ϵ -caprolactone, 2-hydroxy-2,2-dialkyl acetic acids including α -hydroxyisobutyric acid, 4-hydroxybutanoic acid, and 3-hydroxyhexanoic acid.

[Claim 4] An adhesive heat-resistant wrapping film according to Claim 1, characterized in that the glycolate aliphatic polyester resin comprises at least 50% by weight of a polymer containing at least 75 mol% of units of glycolic acid, and up to 50% by weight of at least one type of aliphatic polyester type polymer selected from the group consisting of polymers each containing at least 85 mol% of units of lactic acid, polymers each containing at least 85 mol% of 3-hydroxybutyric acid, and polymers each containing at least 85 mol% of units of 2-hydroxy-2,2-dialkyl acetic acids including α -hydroxyisobutyric acid.

[Claim 5] An adhesive heat-resistant wrapping film according to Claim 1, characterized in that the liquid additive (B) has a main component which is a liquid having a viscosity of not less than 5 centipoises at 50°C and not more than 500 centipoises at 100°C, and has a boiling point of at least 170°C.

[Claim 6] An adhesive heat-resistant wrapping film according to Claim 1 or 5, characterized in that the liquid additive (B) comprises at least one type of plasticizer

selected from the group consisting of esters made from at least one type of alcohol component selected from aliphatic alcohols, alicyclic alcohols, polyhydric alcohols of these alcohols, and polycondensation products made from these alcohols, and at least one type of aliphatic acid selected from aliphatic fatty acids and aliphatic polyvalent carboxylic acids; esters made from aliphatic hydroxycarboxylic acids, alcohols, and/or fatty acids; modified products made from these esters; polyoxyethylene alkyl ethers and their esters; oligomers of aliphatic polyesters; mineral oils; liquid paraffins; and low polymerization products made from saturated hydrocarbon compounds.

[Claim 7] An adhesive heat-resistant wrapping film according to Claim 1, characterized in that the polyglycolate aliphatic polyester resin has a crystallinity of 15 to 80%.

[Claim 8] An adhesive heat-resistant wrapping film according to Claim 1, characterized in that the film is made from 50 to 99% by weight of an aliphatic polyester type resin composition (C) and contains 1 to 50% by weight of a thermoplastic resin excluding the aliphatic polyester type resin.

[Claim 9] An adhesive heat-resistant wrapping film according to Claim 1, characterized in that the film is

composed of at least two layers made from different aliphatic polyester type resin compositions (C).

[Claim 10] An adhesive heat-resistant wrapping film according to Claim 1, characterized in that the film is composed of at least one layer made from an aliphatic polyester type resin composition, the layer having a thickness ratio of 10 to 90% based on the overall thickness, and at least one layer made from at least one type of resin selected from aliphatic polyester resins different from the said aliphatic polyester, caprolactone type resins (R), polyolefin type resins (PO), polyester type resins (PEST) containing aromatic derivatives, ethylene - vinyl alcohol type copolymerization resins (EVOH), polyamide type resins (PA), ethylene (or compounds containing at least one type of α -olefins excluding ethylene) - carbon monoxide type copolymerization resins (including the hydrogenated resin thereof), ethylene (or compounds containing at least one type of α -olefins excluding ethylene) - cyclic hydrocarbon copolymerization resins (including the resins produced by hydrogenating the rings of said resins), the layer having a thickness ratio of 10 to 90% based on the overall thickness.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention] The present invention relates to an adhesive heat-resistant wrapping film which is

used suitably as a wrapping film, particularly as a domestic wrapping film, although the film is not restricted to the particular uses. Other uses effectively utilizing the characteristics of the present invention may exist. However, the present invention is not restricted to the uses. The following description is made only with respect to the wrapping.

[0023] According to the present invention, the heat shrinkage stress ranges from 5 to 350 g/mm², preferably from 10 to 300 g/mm², more preferably 10 to 250 g/mm². The lower limit is set considering that the fitting property of the film for containers and pieces to be wrapped (the property is the same as described above in respect to the heat shrinkage), the strength rendered by stretching, the cutting property, and so forth become problematic, depending on the heat shrinkage of the film. The upper limit is set considering that the film is released from a container and is broken, the container or content is deformed during heating. The adhesiveness (and the work of adhesion) of the film of the present invention is in the range of 5 to 30 g · cm/cm². The reason is as follows. That is, if the adhesiveness of the film is smaller than the lower limit, the film, when it is used for wrapping or preservation (including cold-storage), will be peeled off from a

container, or the surfaces of the film will be released from each other, due to the insufficient adhesion during heating. As for the upper limit, if the adhesiveness is higher than the upper limit, the drawing of the film from a box or roll become will be insufficient, and moreover, the film excessively sticks to itself during wrapping. Thus, the spreading and fixing property of the film (overlapping portions thereof are difficult to be released from each other, and the area of the overlapping portions spontaneously increases), obtained after cutting, that is, the wrapping property, is deteriorated in some cases. Preferably, the adhesiveness ranges from 7 to 25 g · cm/cm².

[0031] The resin composition (C) is extrusion-molded, stretched to form a film, and appropriately heat-set, so that the dimensional stability is controlled. Finally, the crystallinity is controlled, so that the film is made heat-resistant. Thus, the adhesive heat-resistant film of the present invention is obtained. According to a method of forming a film, the resin composition is extruded through a T-die, is chilled by means of a cast roll, and then, is stretched by means of a roll stretching machine or a tenter. According to another method, the composition is extruded through a ring die to be formed into a single layer or into a multi-layer, is chilled to a predetermined temperature by

means of a water-cooling ring or the like. In the succeeding process, the film is heated to a predetermined temperature, and air is made to blow therein, so that the film is stretched in a tubular shape, and then, is heat-set. The latter method is preferable, since the production process is inexpensive, the production efficiency is high, the thickness in width direction of the film to be obtained, the uneven thickness and dispersion, and so forth can be easily controlled, the product yield is high, and so forth.

[0041]

[Examples 1 and 2, Comparative Examples 1 and 2] As shown in Table 1, a polyglycolate resin (A-1) as an aliphatic polyester (A) was heated, kneaded and melted by means of an extruder having a screw with a diameter of 50 mm and an injection port provided at the position in a cylinder portion corresponding to a kneading portion and on the way of the screw in the longitudinal direction. The above-described materials B-1/B-6 as a liquid additive (B) were injected in a predetermined amount at a mixing ratio of 1/1 based on 100 parts by weight of the resin, respectively. Then, the resin and the material were sufficiently kneaded and extruded through a ring die having a diameter of 100 mm and a slit of 1.0 mm. Liquid paraffin was introduced into the tube, and water as cooling medium was applied to the

outside of the tube, so that the tube was chilled. Then, the tube was taken up by means of nip rolls. Thus, a uniform tubular raw sheet having a folding width of 140 mm was prepared. The raw sheet was annealed while it was kept in the uniform and free state, and was passed through between two pairs of differential nip rolls, was introduced into a heating zone in the atmosphere at 70°C to be heated. Thereafter, in a stretching zone in the atmosphere of hot air at 65°C, the air was introduced under pressure into the tubular raw sheet by use of nip rolls for sealing the air therein disposed in the outlet part thereof in the flow direction, so that an expansion bubble was continuously formed. In the stretching-completion section of a cooling zone, cool air at 17°C was made to blow against the raw sheet. Thus, the stretching was completed. Then, the nip rolls disposed in the outlet part thereof were stopped. Thus, the tubular raw sheet was simultaneously bi-axially stretched nearly at a draw ratio in the longitudinal direction of 5.5 and that in the transverse direction of 4.7. Subsequently, the tubular raw sheet was continuously introduced into a heat set zone where the temperature was controlled. Then, the selvage of the tubular raw sheet was cut off, so that two films with a thickness of about 8.6 μm , were formed and wound on a wind device. Table 4 shows the measurement results of the obtained film.

[0042]

[Table 1]

	Comparative Example 1	Example 1	Example 2	Comparative Example 2
Resin A	A-1			
Liquid Additive (B) Amount ratio is parenthesized.	B-1/B-6 (1/1)			
(B) Addition amount (parts by weight)	0.4	3.0	7.0	26
Tensile modulus of elasticity (kg/mm ²)	250	110	56	28
Heat shrinkage (%)	2	10	17	44
Heat shrinkage stress (g/mm ²)	380	260	220	185
Heat resistance (degree C)	210	200	185	115
Adhesion work (g · cm/25 cm ²)	0	7	10	6
Film crystallinity (%)	45	35	30	12

[0043] The stretching stability of the films of Examples 1 and 2 were low in contrast to that of Comparative Examples 1 and 2, in which the bubbles were irregularly moved, resulting in the unstable stretching of the films. Then, each film was wound around a paper core with a width of 30

cm by a length of about 50 m. Thus, the film was finished to be a small roll, which was placed into a commercially available case for domestic wrapping (made from vinylidene chloride resin manufactured by ASAHI Chemical Industry Co., Ltd., for exclusive use). Then, the wrapping test was carried out.

[0044] As for the wrapping test, rice was placed on a commercially available porcelain (or plastic) container suitable for heating with an electronic oven, and then, curry was placed thereon. The test was carried out by means of the electronic oven with the heating time-period being varied and at the sample repetition number n of 5. First, the wrapping was made by using the case having the above-described film placed therein. As a result, for the drawing-out property with respect to the case, the films of Examples 1 and 2 could be drawn out with an appropriate resistance, accurately by a predetermined length, similarly to the commercially available film made from vinylidene chloride resin 'hereinafter, abbreviated by commercially available PVDC). Undesirably, the film of Comparative Example 1 (hereinafter, abbreviated by Com 1) was excessively drawn out, and stuck to itself in many places thereof, due to the generation of static electricity. The film of Comparative Example 2 (hereinafter, abbreviated by Com 2) was apparently sticky. Thus, inconveniently, the

film stuck to a part of the case and an operator's hand. As for the cutting property of the films with respect to a cutting device attached to the case, the films of Examples 1 and 2 could be smoothly cut, which was similar to the commercially available PVDC film. Thus, the cutting properties were superior. The film of Com. 1, when it was cut, was difficult to be fixed to the pressing edge of the case, since the modulus of elasticity of the film was excessively high, and the film had substantially no adhesive property. Moreover, the roll was blocked, so that the film was drawn out with much difficulty, the film was drawn out locally and irregularly, the film was insufficient in biting with the edge of the cutting device, the cross-section of the cut film was formed separately from the edge of the cutting device, and thus, the film was obliquely torn. Thus, the film was very inferior in cutting property. Moreover, the wrapping property was low (the film stuck to itself due to the generation of static electricity, stuck to unintentional places, exhibited no adhesiveness to a container to be applied to or the film itself, so that the film unintentionally spread, and thus, the wrapping film could not be fixed). Therefore, the film was unsuitable for use. The film of Com. 2 was too soft, and the cutting property was insufficient to some degree. The film was sticky. The wrapping property of the film obtained

immediately after it was cut was inferior. The overlapping property was lower.

[0045] As for heating of the films by means of the electronic oven, the film of Com. 1 did not adhere as described above, so that steam easily leaked, the film tended to be locally heated, and the content was spilled toward the outside, and the food tasted bad; the film of Com. 2 had a high shrinkage, so that the adhering part thereof was slipped, the film was easily peeled from the container, the portion of the film contacting with the content (curry) broke when the heating time-period was long to some degree, the film partially fused to an employed plastic container (PP; polypropylene), and thus, the container was soiled after the film was removed. In Examples 1 and 2, the above-described defects were not observed. With the films, wrapping and heating were sufficiently carried out. After the use, the films could be easily peeled and removed. The cooked food tastes good. The characteristics were within the preferred range of the present invention.